



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101882664 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201010200494. X

审查员 闫东

(22) 申请日 2010. 06. 13

(73) 专利权人 西南大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路 2 号

(72) 发明人 宋群梁 熊祖洪 陈丽佳 雷衍连 张勇

(74) 专利代理机构 重庆华科专利事务所 50123 代理人 康海燕

(51) Int. Cl.

H01L 51/42(2006. 01)

H01L 51/46(2006. 01)

H01L 51/48(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101521261 A, 2009. 09. 02, 全文.

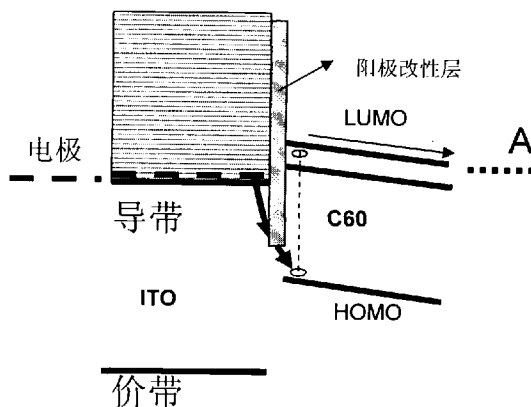
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

功能层为单层有机材料的有机太阳能电池

(57) 摘要

本发明提出一种功能层为单层有机材料的有机太阳能电池,其按连接顺序包括透明或不透明阳极、阳极界面改性层、单层有机材料功能层、阴极界面改性层、透明或不透明阴极,本发明提出的有机太阳能电池完全有别于 P-N 节型有机太阳能电池中利用两种有机半导体材料(受体材料和给体材料)来进行激子拆分,采用一种全新的工作原理:通过单层有机材料激子在经过改性的电极表面的拆分来实现光电转化,利用激子中的电子和空穴在界面的动力学差异过程进行光电转化,其中的单层有机半导体材料可以是小分子也可以是聚合物。



1. 功能层为单层有机材料的有机太阳能电池,其特征在於该有机太阳能电池包括以下功能层:

阳极

单层有机材料功能层

阴极

所述单层有机功能层的材料选自  $C_{60}$ 、F16ZnPc、F16CuPc、CuPc、ZnPc、P3HT、MEH-PPV、并五苯或其它吸收光谱覆盖紫外到可见光区的有机半导体材料,所述单层有机功能层材料的厚度与其激子扩散长度相等,在 10 纳米到 100 纳米范围之间;

在所述阳极与单层有机材料功能层之间连接有阳极界面改性层,或者在所述阴极与单层有机材料功能层之间连接有阴极界面改性层;或者在阳极与单层有机材料功能层之间连接阳极界面改性层,同时在阴极与单层有机材料功能层之间连接有阴极界面改性层;

所述阳极改性层的材料采用 NPB、TPD、CuI、 $V_2O_5$  或 NiO、 $MoO_2$ 、 $Ag_2O$ ,厚度在 1 纳米到 10 纳米之间;

所述阴极改性层的材料采用 PTCBI、 $Alq_3$ 、 $Cs_2O_3$  或  $SnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $BaTiO_3$ ,厚度在 1 纳米到 10 纳米之间。

2. 根据权利要求 1 所述的有机太阳能电池,其特征在於,所述阳极功函数比阴极功函数大,阳极和阴极至少有一个是透明的;

所述阳极的材料选自氧化铟锡 ITO、掺氟的二氧化锡 FTO、金或铂;

所述阴极的材料选自二氧化钛  $TiO_2$ 、氧化锌 ZnO、铝或铟。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机太阳能电池,其特征在於,所述单层有机材料功能层是通过物理气相沉积或者通过旋涂技术来制备。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机太阳能电池,其特征在於,阴极界面改性层和阳极界面改性层是通过物理气相沉积或者旋涂技术来制备。

5. 利用权利要求 4 所述的有机太阳能电池组成的叠层有机太阳能电池,其特征在於,其中至少有一个次级有机太阳能电池为权利要求 4 所述的有机太阳能电池。

## 功能层为单层有机材料的有机太阳能电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电器件,特别适用于有机太阳能电池。

### 背景技术

[0002] 顾名思义,有机太阳能电池就是采用有机半导体材料制备的太阳能电池。当光照射到有机半导体材料上时,有机半导体中通常不会形成自由载流子,而是先形成电子-空穴对(激子)。要利用有机材料得到光电流就必须使这些由光激发得到的激子被拆分开,否则这些激子将通过辐射或非辐射的方式退激发。目前报道的最好的有机太阳能电池的能量转换效率大约7%。这些有机太阳能电池的自由载流子是通过激子在给体(电子给体)和受体(电子受体)材料形成的界面上的拆分来获取的。具有不同能级结构的两种有机材料(给体和受体)的界面被认为是拆分激子的地方,这种由给体(P型材料,材料的主要载流子为空穴)和受体(N型材料,材料的主要载流子为电子)形成的界面与无机太阳能电池中的P/N节类似,比如酞菁铜(CuPc)和富勒烯(C<sub>60</sub>)形成的界面,如图1所示。在这种结构中(这里被称为P-N节型有机太阳能电池),给体(CuPc)的最高分子占有轨道(HOMO)和最低分子未占有轨道(LUMO)的能量都比相应的受体(C<sub>60</sub>)的HOMO和LUMO高。激子在给体-受体界面出的拆分是这样完成的:CuPc激子中的电子向C<sub>60</sub>的LUMO注入的同时在CuPc的HOMO中留下空穴,或者C<sub>60</sub>激子中的空穴向CuPc的HOMO注入的同时在C<sub>60</sub>的LUMO中留下电子。之所以可以产生这样的激子拆分过程是因为自由载流子(CuPc的HOMO中的空穴和C<sub>60</sub>的LUMO中的电子)的能量总和比未拆分前的激子能量总和小。要获得有用的电流,这些自由载流子必须被电极收集,即阳极收集空穴,阴极收集电子。实际上,上述的激子拆分过程也可以看成是束缚在一起的电子和空穴在受体-给体界面的一个速率差异过程,即CuPc的电子向C<sub>60</sub>的跃迁速率远大于空穴的跃迁速率(这里由于空穴面对一个很大的势垒,实际上空穴的跃迁速率为零)。同理C<sub>60</sub>中的空穴向CuPc的速率跃迁远大于电子的跃迁速率(这里由于电子面对一个很大的势垒,实际上电子的跃迁速率为零),使得C<sub>60</sub>中的激子在界面被拆分了。因此如果在没有受体-给体材料的界面情况下,只要激子中的电子和空穴的跃迁速率存在差异就可能拆分激子,从而被利用来进行光电转换。

[0003] 太阳能电池在光照的情况下会产生光伏响应。在外电路开路的情况下光生电压为开路电压( $V_{oc}$ ),在外电路短路的情况下得到的电流为短路电流( $I_{sc}$ )。在有负载的情况下,太阳能电池的输出功率等于负载上的电压降落( $V$ )和通过负载的电流( $I$ )的乘积,它小于开路电压和短路电流的乘积。定义太阳能电池的最大输出功率和 $V_{oc}I_{sc}$ 的比值为填充因子。

### 发明内容

[0004] 本发明提出只采用单层的有机半导体材料作为功能层的一种有机太阳能电池,利用激子中的电子和空穴在电极-有机界面的跃迁速率差异来进行激子拆分,最终实现光电转化。

[0005] 要实现没有给体-受体界面情况下激子的拆分,必须要让激子中的电子和空穴在

电极-有机界面的跃迁速率差异很大,而且可以在太阳光的照射下保持这种差异。该目标的实现主要通过对电极表面的改性,使得激子中的电子和空穴在该改性后的表面上表现出单向流动性,从而实现激子的拆分。为了让利用该原理的新型有机太阳能电池具有较高的能量转换效率,必须满足有机材料的吸收尽量覆盖整个太阳光谱,有机材料产生的激子有较长的寿命使之能够到达拆分界面。

[0006] 本发明就是基于以上的考虑,实现了利用单层有机材料作为功能层来进行光电转化。这种利用激子中的电子和空穴在界面的动力学差异过程进行光电转化的新型有机太阳能电池按连接顺序包括以下基本结构:

[0007] 透明或不透明阳极

[0008] 根据需要加入的阳极界面改性层

[0009] 单层有机材料功能层

[0010] 根据需要加入的阴极界面改性层

[0011] 透明或不透明阴极

[0012] 所述阳极功函数比阴极功函数大,阳极可用透明材料,比如用ITO(氧化铟锡)或FTO(掺氟的二氧化锡),也可采用不透明材料比如金、铂等高功函数金属。

[0013] 所述阴极可用透明材料,比如用TiO<sub>2</sub>(二氧化钛)或ZnO(氧化锌),也可采用不透明材料比如铝、铟等低功函数金属。

[0014] 阳极和阴极至少有一个是透明的。

[0015] 所述的阳极界面改性层用于向阳极注入空穴而阻挡电子,阴极界面改性层用于向阴极注入电子而阻挡空穴。两者可同时具有,或者只具有其一。

[0016] 所述单层有机功能层是具备可以吸收太阳光的任何有机半导体材料,比如F16CuPc、CuPc(Copper phthalocyanine)、C<sub>60</sub>、pentacene、poly(3-hexylthio-phenylene)(P3HT)、poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene](MEH-PPV)、ZnPc(Zinc phthalocyanine)、F16ZnPc(perfluorinated hexadecafluoro-phthalocyanine zinc)等。

[0017] 所述单层有机功能层材料的厚度与其激子扩散长度相等,在10纳米到100纳米范围之间。

[0018] 所述阳极改性层的材料采用NPB、TPD、CuI、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或NiO、MoO<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>O,厚度在1纳米到10纳米之间。

[0019] 所述阳极界面改性层为具有让空穴通过同时阻挡电子的任何厚度小于10纳米的无机或有机薄膜。比如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或NPB(N,N'-Bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)或TPD(triphenylamine dimer)等。

[0020] 附图说明

[0021] 所述阴极改性层的材料采用PTCBI、Alq<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>,厚度在1纳米到10纳米之间。

[0022] 所述阴极界面改性层为具有让电子通过同时阻挡空穴的任何厚度小于10纳米的无机或有机薄膜。比如Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole)或Alq<sub>3</sub>(tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum)等。

[0023] 本发明提出的有机太阳能电池完全有别于P-N节型有机太阳能电池中利用两种

有机半导体材料（受体材料和给体材料）来进行激子拆分，采用一种全新的工作原理：通过单层有机材料激子在经过改性的电极表面的拆分来实现光电转化。其中的单层有机半导体材料可以是小分子也可以是聚合物。

[0024] 图 1、传统 P-N 节型有机太阳能电池的结构和能级排列。

[0025] 图 2a、功能层为单层有机材料的太阳能电池的结构和能级排列。在该电池中自由载流子的产生是通过从单层有机材料的 HOMO 向经过界面改性的阳极注入空穴，电子通过单层有机材料的 LUMO 从阴极导出来实现的。

[0026] 图 2b、功能层为单层有机材料的太阳能电池的结构和能级排列。在该电池中自由载流子的产生是通过从单层有机材料的 LUMO 向经过界面改性的阴极注入电子，空穴通过单层有机材料的 HOMO 从阳极导出来实现的。

[0027] 具体实施方式

[0028] 图 3、功能层为单层  $C_{60}$  的太阳能电池在光照和暗态下的电流 - 电压曲线。对比器件（即没有阳极界面改性层的器件）的光照和暗态下的电流 - 电压曲线也一并给出。

[0029] 图 4、功能层为单层  $C_{60}$  的太阳能电池的量子效率。可以很明显地看出，器件的量子效率和吸收谱对应。该器件在可见光区也有较大的光谱响应。

[0030] 图 5、氟化钙衬底上热蒸发的 48 纳米的  $C_{60}$  的紫外 - 可见吸收光谱。可以看到热蒸发的  $C_{60}$  薄膜在可见光区也存在吸收。

[0031] 图 2a 和 2b 所示为本有机太阳能电池的实例，图 3 到图 5 列举了以  $C_{60}$  作为单层有机材料的实例器件的相关结果。

[0032] 图 2a 和图 2b 给出了基于上述考虑的单层有机材料作为活性功能层的有机太阳能电池的结构和能级排列关系。这里与阳极相连的界面改性材料被称为阳极界面改性层，与阴极相连的界面改性材料被称为阴极界面改性层。比如在图 2a 中采用氧化铟锡 (ITO) 做阳极，NPB 做阳极界面改性层， $C_{60}$ （它的 HOMO 和 LUMO 分别是  $-6.2\text{eV}$  和  $-4.5\text{eV}$ ）做单层有机功能层，阴极是铝。在图 2b 中采用二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 做阴极，PTCBI 做阴极界面改性层，CuPc（它的 HOMO 和 LUMO 分别是  $-5.2\text{eV}$  和  $-3.5\text{eV}$ ）做单层有机功能层，阳极是金。

[0033] 在图 2a 中，光透过 ITO 玻璃后被单层有机膜  $C_{60}$  吸收（这里阳极界面改性层 NPB 的吸收可以忽略，因为 NPB 很薄而且其能带宽度很大），在  $C_{60}$  薄膜中产生激子。这些在界面产生的激子以及通过扩散过程达到界面的激子中的空穴通过界面改性层 (NPB) 的 HOMO 注入阳极 ITO。由于电子受到 NPB 形成的势垒的阻挡，不能向 ITO 注入。在内建电场的作用下，这些处于  $C_{60}$  的 LUMO 上的电子向阴极扩散、漂移，最终被阴极收集。因此在这类新型有机太阳能电池中，空穴通过界面改性层到达阳极，而电子通过  $C_{60}$  功能层后最后被阴极收集。

[0034] 在图 2b 中，光透过  $\text{TiO}_2$  薄膜后被单层有机膜 CuPc 吸收（这里阴极界面改性层 PTCBI 的吸收可以忽略，因为 PTCBI 很薄而且其能带宽度很大），在 CuPc 薄膜中产生激子。这些在界面产生的激子以及通过扩散过程达到界面的激子中的电子通过界面改性层 (PTCBI) 的 LUMO 注入阴极  $\text{TiO}_2$ 。由于空穴受到 PTCBI 形成的势垒的阻挡，不能向  $\text{TiO}_2$  注入。在内建电场的作用下，这些处于 CuPc 的 HOMO 上的空穴向阳极扩散、漂移，最终被阳极收集。因此在这类新型有机太阳能电池中，电子通过界面改性层到达阴极，而空穴通过 CuPc 功能层后最后被阳极收集。

[0035] 我们在清洗干净的 ITO 玻璃衬底上生长图 2a 所示的实例太阳能电池。ITO 厚度约 1500 Å, 方块电阻约 13 Ω/ 方块。蒸镀有机材料时真空约为  $1 \times 10^{-6}$  Pa, 蒸镀阴极铝时的真空约为  $1 \times 10^{-5}$  Pa。生长时 ITO 衬底为室温, C<sub>60</sub> (Aldrich, 99.5%)、NPB (Aldrich, 99.9%) 的生长速率约 0.5 Å/s。铝 (Aldrich, 99.99%) 的生长速率约 1 Å/s。制备好的电池的有效面积为 4mm<sup>2</sup>。测量是在 Newport (Oriel) 公司生产的太阳能模拟器下进行的。I-V 曲线用 Keithley 2400 进行测量。所有的测量都是在大气环境下进行的。

[0036] 器件结构和相应的各层的厚度分别为: ITO/NPB (4nm)/C<sub>60</sub> (40nm)/Alq<sub>3</sub> (5nm)/Al。该器件在光照和无光照的情况下的 I-V 曲线如图 3 所示。量子效率的结果如图 4 所示。测量量子效率的时候, 斩波器的频率为 33 赫兹。在其他斩波器频率下进行的量子效率测量表明该器件的量子效率和斩波器的频率没有关系。在 100mW/cm<sup>2</sup> 的模拟阳光的照射下得到了相对于铝电极的 486mV 的开路电压和 2.48mA/cm<sup>2</sup> 的短路电流, 能量转换效率约为 0.58%。由于空穴是被 ITO 收集, 电子是被铝电极收集, 从图 2a 的能级结构中可以看出, 该电池的的自由载流子只可能在阳极界面改性层和 C<sub>60</sub> 的界面以及 C<sub>60</sub> 和阴极的界面处产生。对比器件 (没有阳极界面改性层) 在模拟光照下几乎测量不到光电响应, 表明测量得到的 2.48mA/cm<sup>2</sup> 的短路电流是来自于阳极界面改性层和 C<sub>60</sub> 的界面。和图 5 的吸收谱相对比, 图 4 的量子效率表明我们测量得到的光电流确实来源于 C<sub>60</sub> 的贡献。量子效率的结果也表明, 采用单层 C<sub>60</sub> 材料就可以实现从紫外到可见光的光电转换。进一步提高这种类型的电池的能量转换效率需要主要通过选取在可见光区具有更大吸收的有机材料。

[0037] 与直接将单层有机薄膜做在两个电极之间不同, 本发明的电池利用界面改性层来抑制了电子或空穴向某个电极的注入, 但同时不减少电子或空穴向该电极的注入。直接将有机薄膜和金属电极接触通常不会产生电子和空穴注入的很大差异, 因此不能有效地分离激子。很显然, 采取界面改性层的办法来实现激子的拆分取决于以下三个因素: 一是电子或空穴的注入不因为界面改性层的引入而减少, 二是其相反电荷 (空穴或电子) 向同一个电极的注入会因为界面改性层的引入而被有效抑制, 三是分离后的电荷可以在其寿命时间内被有效导出单层有机薄膜。前两个控制因素是通过选取能级合适的宽禁带半导体材料来实现的, 第三个控制因素是通过选取载流子寿命较长的有机材料来实现的。第三个因素 (有效导出载流子) 也可以通过增加内建电场的强度来得以加强。

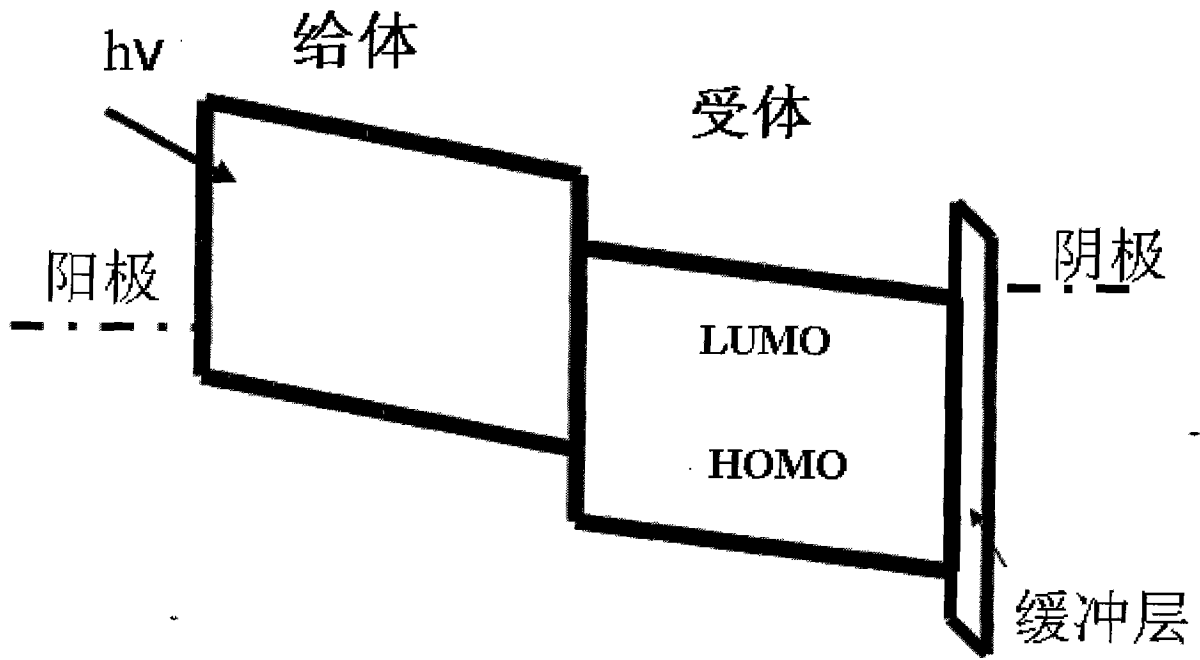


图 1

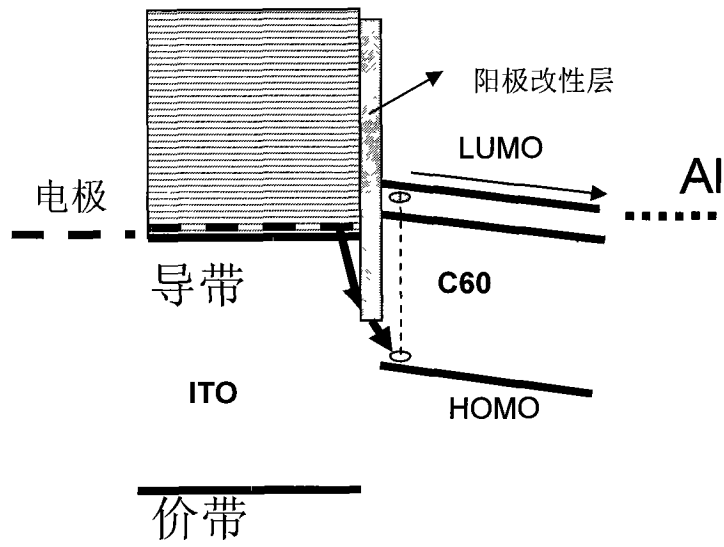


图 2a

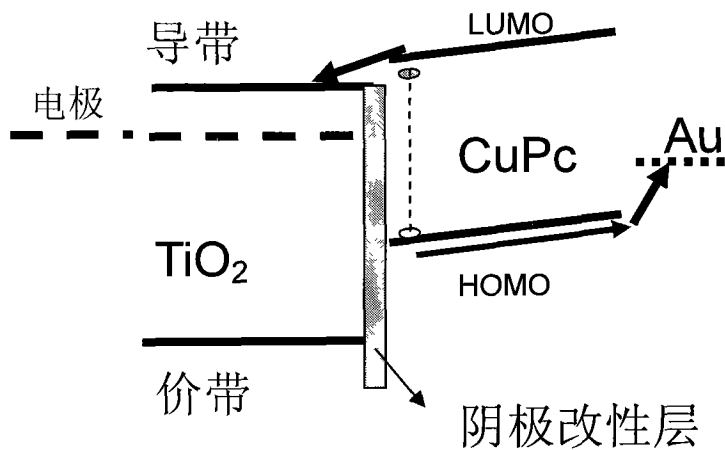


图 2b

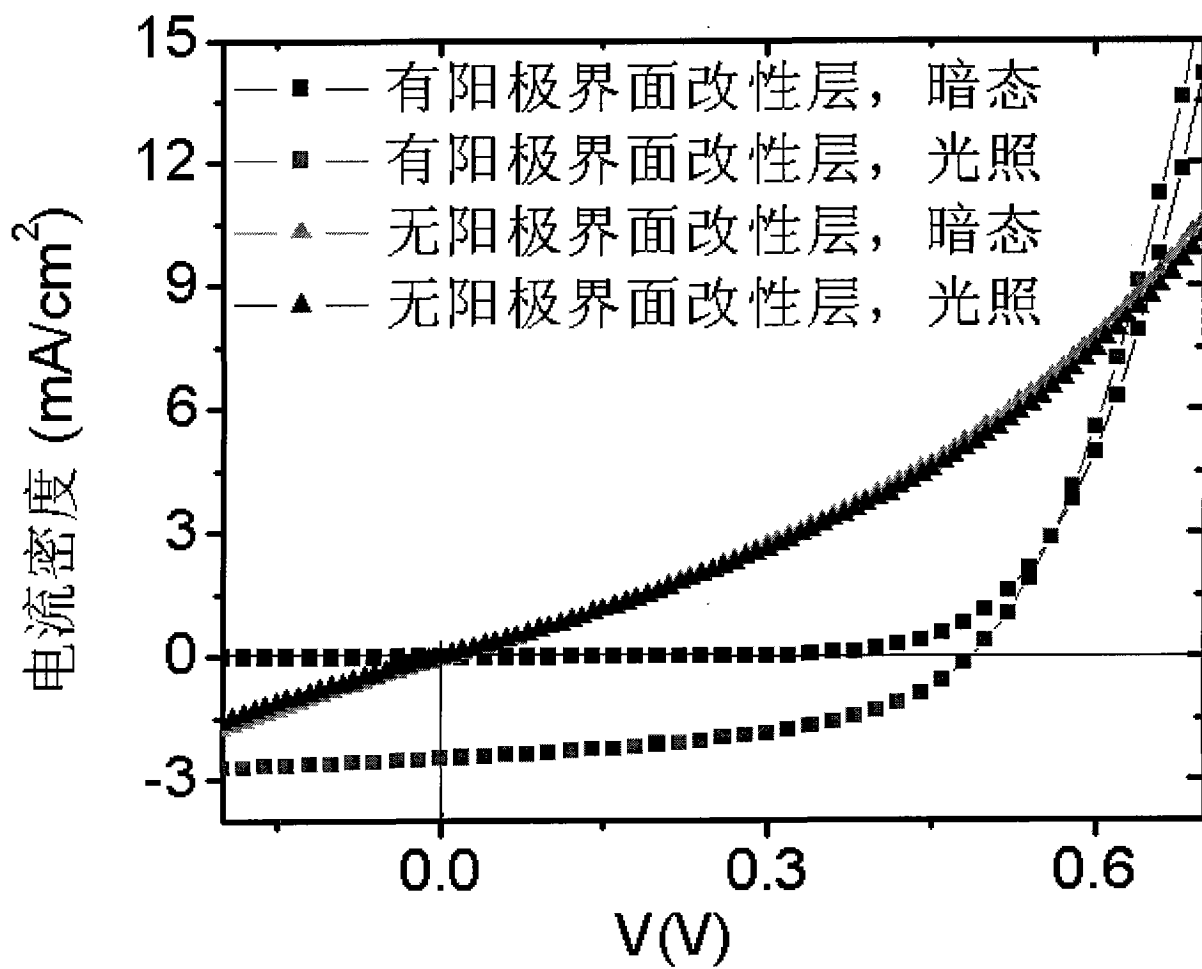


图 3



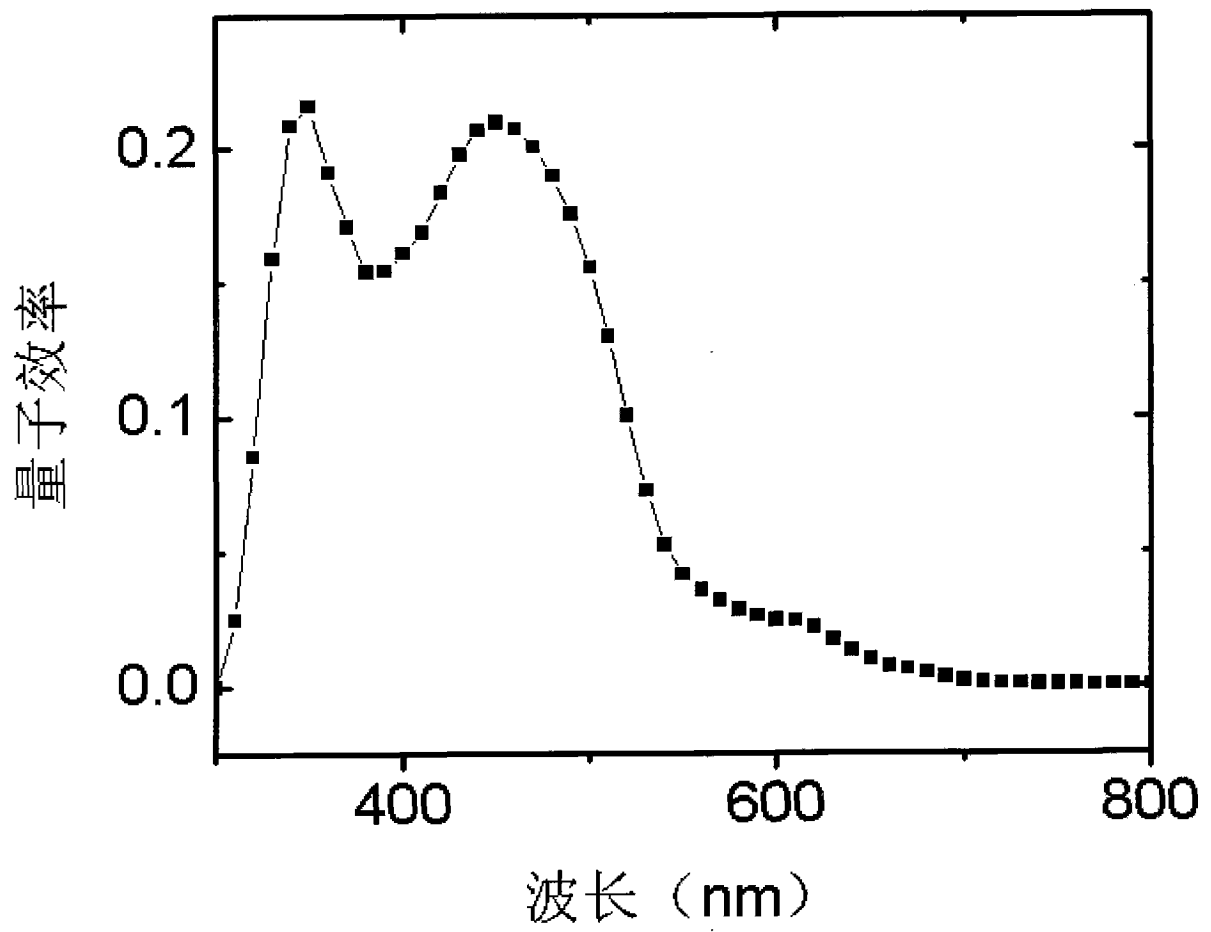


图 4

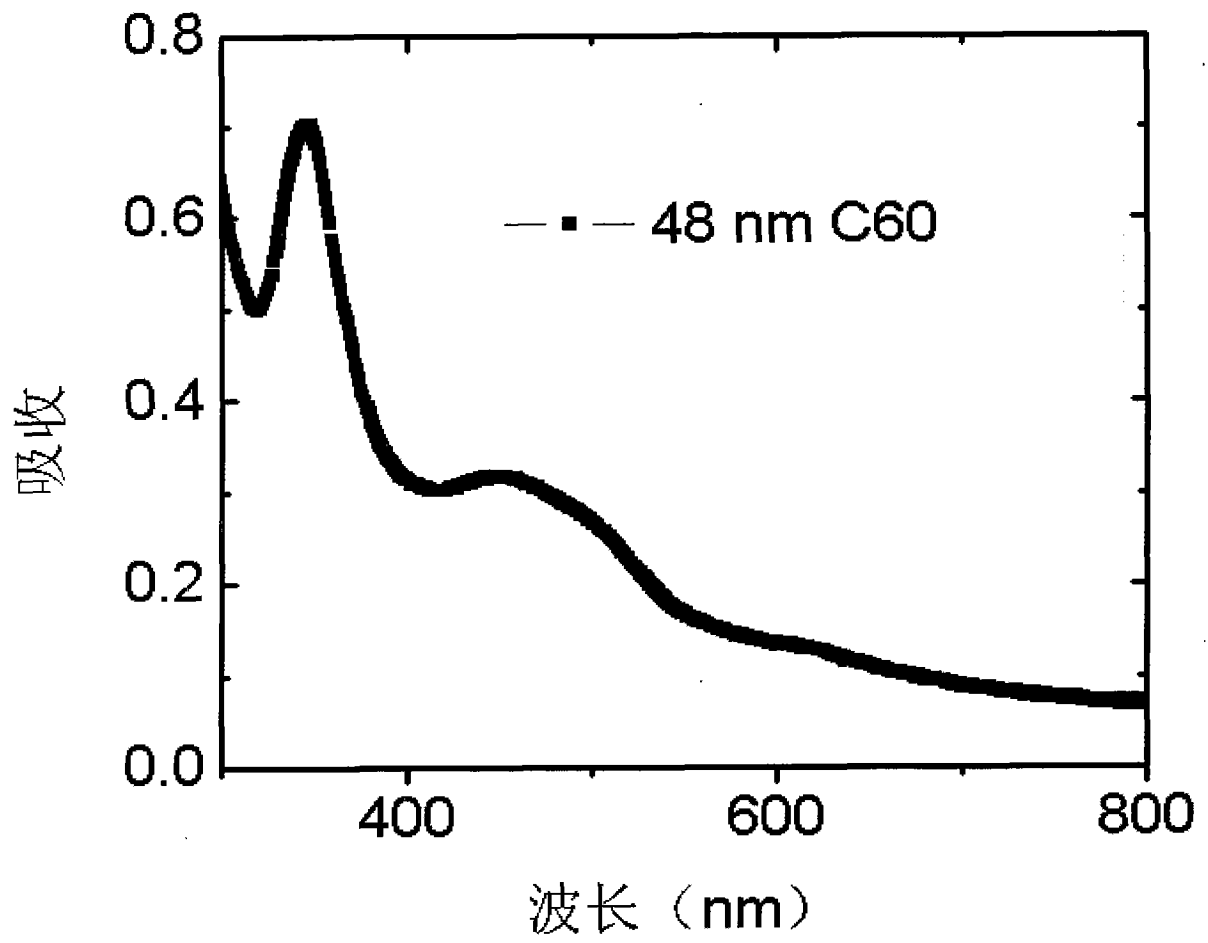


图 5